



REC'D 13 APR 2004

WIPO

PCT

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0018127 ✓  
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 03월 24일  
Date of Application MAR 24, 2003 ✓

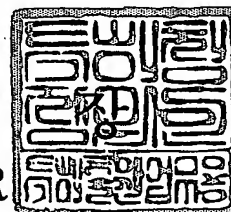
출원인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004 년 03 월 24 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



1020030018127

출력 일자: 2004/3/31

**【서지사항】**

<b>【서류명】</b>	특허출원서
<b>【권리구분】</b>	특허
<b>【수신처】</b>	특허청장
<b>【제출일자】</b>	2003.03.24
<b>【발명의 명칭】</b>	고내열성 투명 폴리이미드 전구체 및 이를 이용한 감광성 수지 조성물
<b>【발명의 영문명칭】</b>	Transparent and Highly Heat-resistant Polyimide Precursor and Photosensitive Resin Composition Using the Same
<b>【출원인】</b>	
<b>【명칭】</b>	주식회사 엘지화학
<b>【출원인코드】</b>	1-2001-013456-3
<b>【대리인】</b>	
<b>【성명】</b>	조인제
<b>【대리인코드】</b>	9-1999-000606-6
<b>【포괄위임등록번호】</b>	2002-060700-2
<b>【발명자】</b>	
<b>【성명의 국문표기】</b>	김동석
<b>【성명의 영문표기】</b>	KIM,Dong Seok
<b>【주민등록번호】</b>	711123-1331221
<b>【우편번호】</b>	305-340
<b>【주소】</b>	대전광역시 유성구 도룡동 LG화학사원아파트 8동 208호
<b>【국적】</b>	KR
<b>【발명자】</b>	
<b>【성명의 국문표기】</b>	안용식
<b>【성명의 영문표기】</b>	AHN,Yong Sik
<b>【주민등록번호】</b>	740309-1030318
<b>【우편번호】</b>	151-080
<b>【주소】</b>	서울특별시 관악구 남현동 1076-1번지 주호빌라 나동 101호
<b>【국적】</b>	KR
<b>【발명자】</b>	
<b>【성명의 국문표기】</b>	김경준
<b>【성명의 영문표기】</b>	KIM,Kyung Jun
<b>【주민등록번호】</b>	630605-1690517

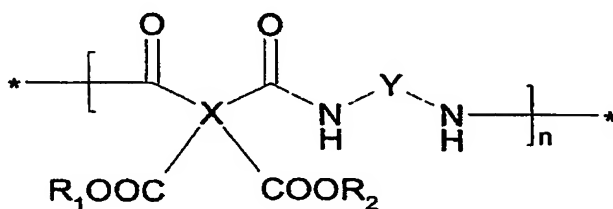
【우편번호】	305-350
【주소】	대전광역시 유성구 가정동 교수아파트 12동 204호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이미혜
【성명의 영문표기】	YI, Mi Hie
【주민등록번호】	600112-2042634
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 108동 103호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 조인제 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	16 면 16,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	16 항 621,000 원
【합계】	666,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 액정표시장치용 고내열성 투명 보호막 및 절연막 용도로 적합한 알칼리 현상 가능한 감광성 폴리이미드 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 제1단계로 (a-1) 탄소수 3 내지 30의 지환식 테트라카르복실산 이무수물 중에서 선택된 1종 이상의 테트라카르복실산 이무수물과, (a-2) 측쇄에 에틸렌성 불포화결합을 1개 이상 가지는 탄소수 3 내지 30의 지방족, 지환식 또는 공액화되지 않은 방향족 고리계 디아민 중에서 선택된 1종 이상의 디아민을 필수 성분으로 하여 투명한 선형 폴리아믹산(A)을 제조하고, 제2단계로 상기 폴리아믹산(A)을 다시 1분자 내에 에폭시기를 함유한 에틸렌성 불포화 화합물(B)과 에스테르화 반응시켜 얻어지는 하기 화학식 1의 반응성 투명 폴리이미드 전구체 및 이를 주성분으로 하여 제조된 알칼리 현상 가능한 네가형 감광성 투명 폴리이미드 전구체 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 의한 감광성 투명 폴리이미드 전구체 수지 조성물은 감광도가 우수하고 이로부터 내열성, 내약품성, 기계적 강도, 전기절연성이 우수한 액정표시장치용 투명 보호막 및 절연막으로 사용 가능한 효과가 있다.

## &lt;화학식 1&gt;



(상기 식에서 R1, R2, X, Y는 명세서중에 정의된 내용과 동일하다)



1020030018127

출력 일자: 2004/3/31

【색인어】

폴리이미드 전구체, 고내열성, 투명, 감광성 수지 조성물, 테트라카르복실산, 디아민

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

고내열성 투명 폴리이미드 전구체 및 이를 이용한 감광성 수지 조성물{Transparent and Highly Heat-resistant Polyimide Precursor and Photosensitive Resin Composition Using the Same}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 액정표시장치용 고내열성 투명 보호막 및 절연막 용도로 적합한 알칼리 현상 가능한 감광성 폴리이미드 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 제1단계로 (a-1) 탄소수 3 내지 30의 지환식 테트라카르복실산 이무수물 중에서 선택된 1종 이상의 테트라카르복실산 이무수물과, (a-2) 측쇄에 에틸렌성 불포화결합을 1개 이상 가지는 탄소수 3 내지 30의 지방족, 지환식 또는 공액화되지 않은 방향족 고리계 디아민 중에서 선택된 1종 이상의 디아민을 필수 성분으로 하여 투명한 선형 폴리아믹산(A)을 제조하고, 제2단계로 상기 폴리아믹산(A)을 다시 1분자 내에 에폭시기를 함유한 에틸렌성 불포화 화합물(B)과 에스테르화 반응시켜 얻어지는 하기 화학식 1의 반응성 투명 폴리이미드 전구체 및 이를 주성분으로 하여 제조된 알칼리 현상 가능한 네가형 감광성 투명 폴리이미드 전구체 수지 조성물에 관한 것이다.
- <2> 일반적으로 폴리이미드 수지는 방향족 테트라카르복실산 또는 그 유도체와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 축합 중합하여 제조되며, 이와 같이 제조된 폴리이미드 수지는 내

열성, 내화학적, 기계적 특성 및 전기적 특성이 우수한 장점이 있다. 이와 같은 특성을 살린 감광성 방향족 폴리이미드는 반도체 봉지재 등 전자 재료용으로 많이 이용되고 있다.

- ☞ 그러나 방향족 폴리이미드는 가시광선 영역에서의 투과도가 낮으며, 황색 또는 갈색으로 착색되어 있고, 유전 상수가 높아 액정표시장치용 투명 보호막 또는 절연막의 용도로는 적합하지 못한 점이 있다. 액정표시장치용 투명 보호막 또는 절연막의 재료로는 에폭시 수지 혹은 아크릴 수지 조성물이 광범위하게 사용되고 있으나, 재료 자체의 내열 특성상 230℃ 이하의 온도에서 사용되는 것이 적정하고, 250℃ 또는 그 이상의 공정 조건에서는 심한 변색 및 막 수축이 발생하는 문제점이 있어 후속 공정이 제한되는 문제점이 있다.
- ☞ 따라서 내열성과 투명성을 동시에 만족하기 위해 폴리이미드 재료가 고려되었고, 투명한 폴리이미드 피막 또는 필름을 얻기 위한 연구로는 지방족 고리화 산무수물을 사용하여 폴리이미드를 제조하는 방법이 보고된 바 있다 (Macromolecules, 1994. 27, 1117 및 1993, 26, 4961, 일본국 특허공개공보 공개번호 제평성9-95533호, 일본국 특허공개공보 공개번호 제2001-330721호).
- ☞ 그러나 이러한 투명한 폴리이미드 수지를 실제로 액정표시장치용 투명 보호막 또는 절연막 용도로 사용하기 위해서는 유리 등으로 이루어진 기판 위에 폴리이미드 도막을 형성한 후 별도의 포토레지스트(photoresist)를 이용하는 리소그래피(lithography)공정을 사용하여 미세 패턴을 형성하는 과정을 거쳐야 한다.
- ☞ 감광성 투명 폴리이미드 수지 조성물을 사용하면 상기의 과정을 단순화할 수 있어 비용이 절감되는 이점이 있는바, 일본국 특허공개공보 공개번호 제2002-161136호 에서는 트랜스 1,4-디아미노시클로헥산을 이용한 감광성 투명 폴리이미드 수지 조성물에 대해 보고하고 있지만, 광감도가 너무 늦어 실용적으로 유익하지 못한 문제점이 있었다.

<7> 이에 본 발명자들은 대한민국 특허 출원번호 10-2002-074070 에서 이미 감광성 투명 폴리이미드 수지 조성물에 대하여 보고한 바 있으나, 현상마진과 광감도에 대해서는 더욱 개선될 여지가 있었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 상기의 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 신규 폴리이미드 전구체를 사용하여 광감도가 우수한 네가형 감광성 투명 폴리이미드 전구체 조성물을 제조하고, 이로부터 내열성, 내약품성, 기계적 강도, 전기절연성이 우수한 액정표시장치용 투명 보호막 및 절연막으로 사용 가능한 폴리이미드 소재 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

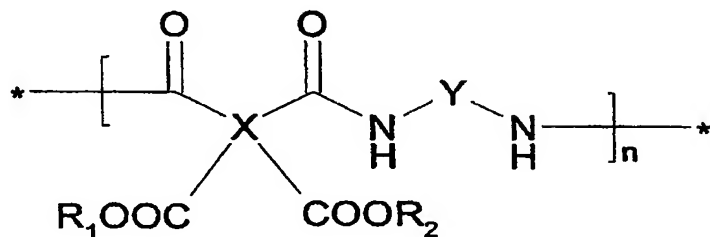
<9> 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<10> 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

<11> 하기 화학식 1의 구조를 가지는 반응성 투명 폴리이미드 전구체를 제공한다.

<12> 【화학식 1】



<13> 상기 식에서,

<14> X는 탄소수 3 내지 30의 지환식 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도된 4가의 유기기이고; Y는 탄소수 3 내지 30의 지방족, 지환식 또는 공액화되지 않은 방향족 고리계 디아민으로부터

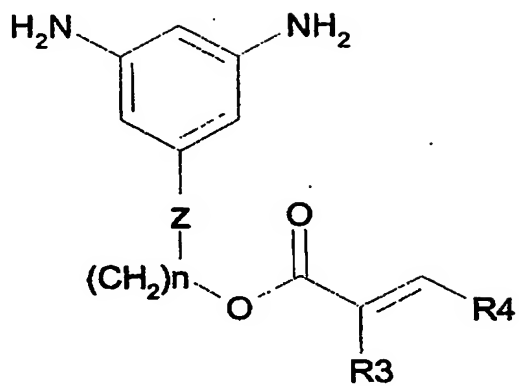


유도된 2가의 유기기이고; R1, R2는 수소 원자, 또는 에틸렌성 불포화결합을 하나 이상 포함한 탄소수 1 내지 20의 유기기이며; 그리고 R1, R2는 동시에 수소 원자가 되지 않는다.

- <15> 상기 반응성 투명 폴리이미드 전구체는 산가가 30 내지 200 mg KOH/g 범위일 수 있으며, 상기 반응성 투명 폴리이미드 전구체의 분자량은 2,000 내지 200,000의 범위일 수 있다.
- <16> 또한 본 발명은, (a-1) 탄소수 3 내지 30의 지환식 테트라카르복실산 이무수물 중에서 선택된 1종 이상의 테트라카르복실산 이무수물과, (a-2) 측쇄에 에틸렌성 불포화결합을 1개 이상 가지는 탄소수 3 내지 30의 지방족, 지환식 또는 공액화되지 않은 방향족 고리계 디아민 중에서 선택된 1종 이상의 디아민을 필수성분으로 하여 투명한 선형 폴리아믹산 (A)을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 투명한 선형 폴리아믹산 (A)을, 1분자 내에 에폭시기를 함유한 에틸렌성 불포화 화합물(B)과 에스테르화 반응시키는 단계;를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 반응성 투명 폴리이미드 전구체의 제조방법을 제공한다.
- <17> 상기 테트라카르복실산 이무수물은 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산 이무수물 (CBDA), 1,2,3,4-시클로펜탄 테트라카르복실산 이무수물 (CPDA), 바이시클로옥텐-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물 (BODA), 5-(2,5-디옥소테트라히드로퓨릴)-3-메틸시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물 (DOCDA), 4-(2,5-디옥소테트라히드로퓨란-3-일)-테트라린-1,2-디카르복실산 무수물 (DOTDA) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 상기 디아민은 하기 화학식 7 내지 9의 일반식을 가지는 디아민 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

<18> <화학식 7>

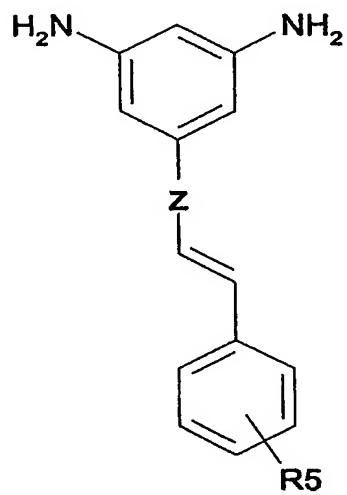
<19>



<20>

<화학식 8>

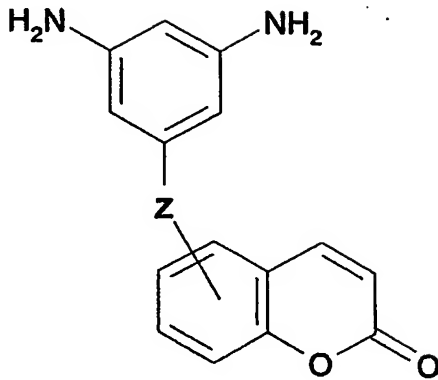
<21>



<22>

<화학식 9>

&lt;23&gt;



- <24> 상기 식에서, Z는 에스테르, 아미드, 이미드, 에테르, 카르보닐 기 중 하나이고; R3, R4, R5는 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬 혹은 아릴 기이며; 그리고 n은 1 내지 20의 정수이다.
- <25> 상기 디아민은 2-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트, 3,5-디아미노페닐 신나메이트 및 쿠마로닐 3,5-디아미노벤조에이트 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- <26> 상기 1분자 내에 에폭시기를 함유한 에틸렌성 불포화 화합물(B)은 알릴 글리시딜 에테르, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 메타아크릴레이트, 글리시딜 5-노보넨-2-카르복실레이트(엔도, 엑소 혼합물), 5-노보넨-2-메틸-2-카르복실레이트(엔도, 엑소 혼합물), 1,2-에폭시-5-헥센 및 1,2-에폭시-9-데센 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- <27> 또한 본 발명은 상기 반응성 투명 폴리이미드 전구체 및 1종 이상의 광개시제를 필수성분으로 하고, 광증감제, 다기능성 모노머 및 통상의 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상

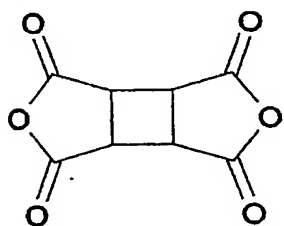
이 첨가되어 제조되는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 제공한다.

- <28> 상기 반응성 투명 폴리이미드 전구체는 전체 고형분 대비 10 내지 99중량%, 광개시제가 전체 고형분 대비 0.1 내지 90중량% 일 수 있다.
- <29> 상기 조성물을 도포 후 소성하여 얻어진 폴리이미드 피막의 두께는 0.5 내지 100 $\mu$ m 일 수 있고, 상기 조성물을 도포 후 소성하여 얻어진 폴리이미드 피막의 열분해 온도는 300 내지 500 $^{\circ}$ C 범위에 있을 수 있으며, 상기 조성물을 도포 후 소성하여 얻어진 폴리이미드 피막의 400 내지 700nm 사이에서의 광투과도는 90% 이상일 수 있으며, 상기 조성물을 도포 후 소성하여 얻어진 폴리이미드 피막의 1kHz에서 측정한 유전 상수는 2.5 내지 4.0의 범위에 있을 수 있다.
- <30> 또한 본 발명은 상기에서 얻어진 감광성 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 감광성 투명 보호막 또는 절연막을 제공한다.
- <31> 또한 본 발명은 상기에서 얻어진 감광성 폴리이미드 전구체 조성물이 그의 투명 보호막 또는 절연막에 적용된 것을 특징으로 하는 액정표시장치를 제공한다.
- <32> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <33> (a-1)은 탄소수 3 내지 30의 지환식 테트라카르복실산 이무수물 중에서 선택된 1종 이상의 테트라카르복실산 이무수물이며, 그 구체적인 예로는 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산 이무수물 (CBDA, 화학식 2), 1,2,3,4-시클로펜탄 테트라카르복실산 이무수물 (CPDA, 화학식 3), 바이시클로옥텐-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물 (BODA, 화학식 4) 5-(2,5-디옥소테트라히드로퓨란-3-일)-3-메틸시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물 (DOCDA, 화학식 5), 4-(2,5-디옥소테

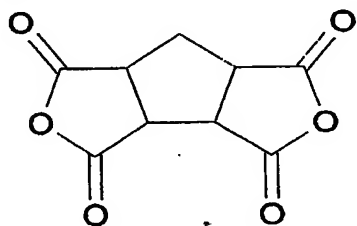
트라히드로푸란-3-일)-테트라린-1,2-디카르복실산 무수물 (DOTDA, 화학식 6) 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

<34> 또한 제조되는 폴리이미드의 투명성을 해치지 않는 범위 내에서 필요에 따라 피로멜리트산 이무수물, 벤조페논 테트라카르복실산 이무수물, 옥시디프탈산 이무수물, 헥사플루오로이소프로필리덴디프탈산 이무수물 등에서 선택된 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 함께 사용할 수 있다.

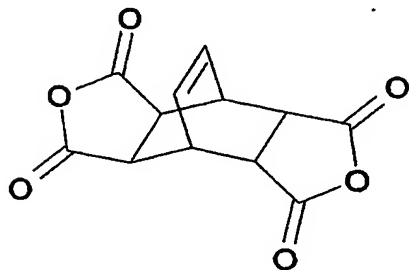
<35> 【화학식 2】



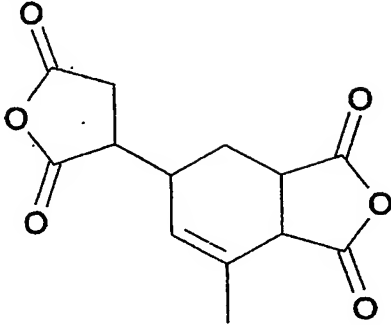
<36> 【화학식 3】



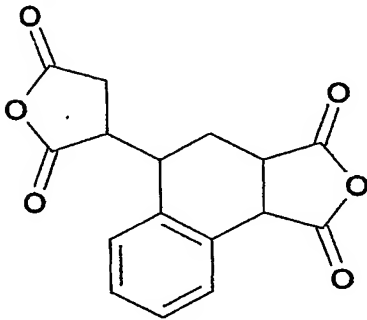
<37> 【화학식 4】



## &lt;38&gt; 【화학식 5】



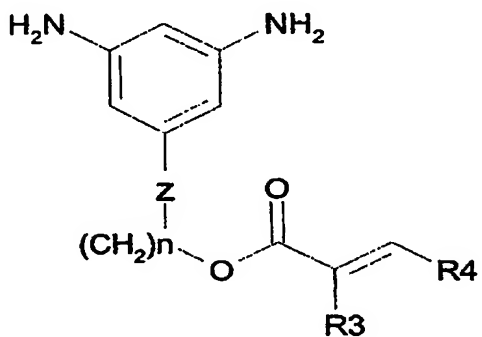
## &lt;39&gt; 【화학식 6】



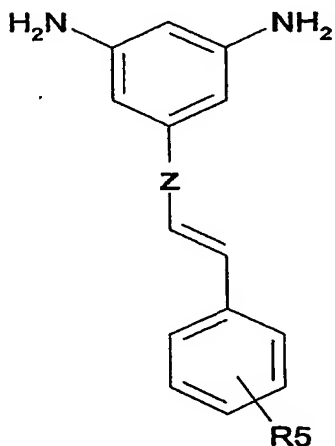
<40> (a-2)는 측쇄에 에틸렌성 불포화결합을 1개 이상 가지는 탄소수 3 내지 30의 지방족, 지환식 또는 공액화되지 않은 방향족 고리계 디아민 중에서 선택된 1종 이상의 디아민을 필수성분으로 하며, 그 구체적인 예로는 2-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트 (화학식 7,  $R_3=CH_3$ ,  $R_4=H$ ,  $Z=COO$ ,  $n=2$ ), 3,5-디아미노페닐 신나메이트 (화학식 8,  $R_5=H$ ,  $Z=OCO$ ), 쿠마로닐 3,5-디아미노벤조에이트 (화학식 9,  $Z=COO$ ) 등을 들 수 있다. (여기에서 Z는 에스테르, 아마이드, 이미드, 에테르, 카르보닐기 중 하나이다.  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ 는 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬 혹은 아릴 기이며, n은 1 내지 20의 정수이다.) 또한 제조된 폴리이미드의 투명성 및 내화학성을 해치지 않는 범위 내에서 필요에 따라 측쇄에 에틸렌성 불포화결합을 포함하지 않는 디아민을 함께 사용할 수도 있다.

<41> 그 구체적인 예로는 1,2-디아미노시클로헥산, 1,3-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노시클로헥산, 파라-페닐렌디아민 (*p*-PDA), 메타-페닐렌디아민 (*m*-PDA), 4,4'-옥시디아닐린 (ODA), 4,4'-메틸렌디아닐린 (MDA), 2,2-비스아미노페닐헥사플루오로프로판 (HFDA), 메타-비스아미노페녹시디페닐설폰 (*m*-BAPS), 파라비스아미노페녹시디페닐설폰 (*p*-BAPS), 1,4-비스아미노페녹시벤젠 (TPE-Q), 1,3-비스아미노페녹시벤젠 (TPE-R), 2,2-비스아미노페녹시페닐프로판 (BAPP), 2,2-비스아미노페녹시페닐헥사플루오로프로판 (HFBAPP), 5-디아미노벤조산, 2,4-디아미노벤젠설폰산, 2,5-디아미노벤젠설폰산, 비스아미노프로필 테트라메틸디실록산 등에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 특히 이들로 한정되는 것은 아니다.

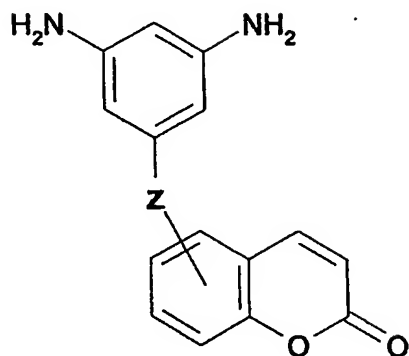
<42> 【화학식 7】



<43> 【화학식 8】



## &lt;44&gt; 【화학식 9】



<45> 이하에서는 본 발명에 의한 반응성 투명 폴리이미드 전구체의 제조방법에 대하여 설명한다.

<46> <제1단계 : 투명한 선형 폴리아믹산(A)의 제조>

<47> 제1단계로, (a-1)의 테트라카르복실산 이무수물과 (a-2)의 디아민으로부터 투명한 선형 폴리아믹산(A)을 제조하는 것은 통상적인 폴리아믹산의 제조 방법으로 제조된다. 즉 온도 조절이 가능한 반응기에서 테트라카르복실산 이무수물을 디아민에 천천히 가하면서 실온 이하로 온도를 유지하여 24시간 반응시켜 선형 폴리아믹산(A)를 정량적으로 얻을 수 있다.

<48> 중합에 사용되는 용매는 메타크레졸, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드 (DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 감마뷰티로락톤, 2-부톡시에탄올, 2-에톡시에탄올 중에서 선택된 하나 이상의 용매이며, 이미드화 촉매로서는 파라-톨루엔설폰산, 히드록시벤조산, 크로톤산 등의 유기산 또는 유기 아민 유도체들을 상기 반응 혼합물의 전체 양을 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 양으로 첨가할 수 있다. 또한 열중합 억제제로서 하이드로퀴논 등이 중합체에 대해 30 내지 500ppm의 범위로 사용될 수 있다. 또한 필요에 따라 실록산디아민 유도체는 전체 디아민 사용량에 대해 0.5 내지 50 중량%의 범위 이내로 사용하여 접착력 향상을 꾀할 수 있다.



<49> 이렇게 하여 얻어진 선형 폴리아믹산의 중량평균 분자량(Mw)은 2,000 내지 200,000의 범위 내에 있음을 특징으로 한다. 분자량이 2,000보다 작으면 이후 도막을 형성하기 어렵고, 200,000보다 크면 점도가 지나치게 높아 다루기 어렵고 이후 형성되는 도막의 평탄도가 저하되는 문제가 있다. 얻어진 선형 폴리아믹산은 고분자 측쇄에 에틸렌성 불포화결합을 가지고 있기 때문에 별도의 다기능성 모노머 없이도 적절한 광개시제에 의해 감광성을 가진다. 또한 폴리아믹산을 경화시켜 폴리이미드를 제조한 이후에는 내화학성이 우수한 도막을 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나, 얻어진 선형 폴리아믹산은 알칼리 현상액에 대한 가용성이 매우 좋지 때문에 현상 마진이 적은 문제점이 있다.

<50> <제2단계 : 에틸렌성 불포화 화합물(B)과의 에스테르화 반응>

<51> 이러한 문제점을 해결하기 위하여 선형 폴리아믹산의 알칼리현상액에 대한 용해성을 조절하고 반응성을 주기 위한 제2단계는 위의 알칼리 가용성의 선형 폴리아믹산(A)을 1분자내에 에폭시기를 함유한 에틸렌성 불포화 화합물(B)과 에스테르화 반응을 일으키는 것이다. 이 때 사용된 에폭시기를 함유한 에틸렌성 불포화 화합물(B)은 알릴 글리시딜 에테르, 글리시딜 (메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 (메타)아크릴레이트, 글리시딜 5-노보넨-2-카복실레이트(엔도, 엑소 혼합물), 5-노보넨-2-메틸-2-카복실레이트(엔도, 엑소 혼합물), 1,2-에폭시-5-헥센, 1,2-에폭시-9-데센 등이 있고 에스테르화 반응 시에 단독 또는 2종 이상 사용 가능하다. 화합물(B)의 사용량은 선형 폴리아믹산(A)의 전체 카르복실산기에 대하여 10 내지 400 %의 당량으로 사용되는 것이 바람직하다. 이 범위를 벗어나면 현상액에 대한 용해성을 조절하기 어렵거나, 이후 형성되는 도막의 내열성이 저하되는 문제가 있다.

- <52> 이렇게 하여 얻어진 반응성 투명 폴리이미드 전구체는 산가가 30 내지 200 mg KOH/g 정도이며, 중량평균 분자량은 2,000 내지 200,000인 범위를 가진다. 보다 바람직하게는 5,000 내지 100,000의 범위의 분자량을 갖는 반응성 투명 폴리이미드 전구체이다.
- <53> 상기의 방법에 의해 얻어진 화학식 1의 반응성 투명 폴리이미드 전구체는 기존의 선형 폴리아믹산에 비해 구조 단위당 에틸렌성 불포화결합의 수가 많아지므로 별도의 다기능성 모노머를 사용하지 않아도 네가형 감광성 수지 조성물을 제조할 수 있으며, 광개시제의 사용량을 줄일 수 있고, 감도의 향상도 꾀할 수 있다.
- <54> 이하에서는 상기에서 얻어진 반응성 투명 폴리이미드 전구체를 이용하여 알칼리 현상 가능한 네가형 감광성 투명 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 제조하는 방법에 대하여 설명한다.
- <55> 알칼리 현상 가능한 네가형 감광성 투명 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 제조하기 위하여는 상기의 반응성 투명 폴리이미드 전구체에 적절한 광개시제(C)를 사용하여야 하며, 필요에 따라 광증감제(D), 다기능성 모노머(E), 기타 첨가제(F)를 병용하여 사용할 수 있다.
- <56> 상기의 알칼리 가용성인 반응성 투명 폴리이미드 전구체(화학식 1)는 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 감광성 투명 폴리이미드 전구체 수지 조성물의 전체 고형분에 대한 바인더의 사용량은 10% 내지 99%가 바람직하다. 10% 미만에서는 형성된 필름의 접착성이 떨어지고, 99% 이상에서는 감도가 낮아서 문제가 된다.
- <57> 광개시제(C)는, 예를들면 벤조페논, 4,4'-비스(N,N-디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(N,N-디메틸아미노)벤조페논, 페닐비페닐케톤, 1-히드록시-1-벤조일시클로헥산, 벤질, 벤질디메틸케탈, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-모폴리노부티로페논, 2-메틸-4'-(메틸티오)-2-모

폴리노프로피오페논, 치오잔톤(thioxanthone), 1-클로로-4-프록시치오잔톤, 이소프로필치오잔톤, 디에틸치오잔톤, 에틸안트라퀴논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설파이드, 벤조인부틸에테르, 2-히드록시-2-벤조일프로판, 2-히드록시-2-(4'-이소프로필)벤조일프로판, 4-부틸벤조일트리클로로메탄, 4-페녹시벤조일디클로로메탄, 벤조일포름산메틸, 1,7-비스(9'-아크리디닐)헵탄, 9-n-부틸-3,6-비스(2'-모폴리노-이소부틸로일)카바졸, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드 등이 있다.

- <58> 광개시제의 양은 폴리머에 대해 0.1 내지 90중량%, 바람직하기로는 0.2 내지 50 중량 % 범위 내에서 사용되는 것이 좋다. 이 범위를 벗어나면 광중합이 진행되지 않거나, 도막성, 현상성이 떨어지는 문제점이 있다.
- <59> 광중감제(D) 는 3,3'-카르보닐비스(디메틸아미노쿠마린) 등의 쿠마린 유도체, 플루오레논 등의 방향족 카르보닐 화합물, 트리에틸아민 등의 아민 유도체, 1,2-디히드로나프토[1,2,d]티아졸 등의 메틸렌티아졸 유도체 등이 사용될 수 있다.
- <60> 다기능성 모노머(E)는 분자중에 적어도 1 개이상의 부가중합이 가능한 불포화기를 갖고 비등점이 100 ℃이상인 화합물들이 가능하다. 그 예로는 폴리에틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸 메타아크릴레이트, 등의 단관능성 모노머와 폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리 (메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리 (메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 (메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 등이 있다.
- <61> 또, 카프로락톤을 도입한 관능성 모노머들로는 디펜타에리스리톨에 도입한 형태로 KAYARAD DPCA-20, KAYARAD DPCA-30, KAYARAD DPCA-60, KAYARAD DPCA-120 등이 있고 테트라히드로퍼퓨릴

아크릴레이트에 도입한 KAYARAD TC-110S, 네오펜틸글리콜 히드록시피발레이트에 도입한 KAYARAD HX-220, KAYARAD HK-620 등이 있다.

- <62> 그 외의 관능성 모노머로는 비스페놀 A 유도체의 에폭시아크릴레이트, 노블락-에폭시아크릴레이트, 우레탄계의 다관능성 아크릴레이트로 U-324A, U15HA, U-4HA 등이 있다. 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖는 관능성 모노머는 단독 또는 이중 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- <63> 기타 첨가제(F)로는 필요에 따라 히드로퀴논, 4-메톡시페놀, 퀴논, 피로카테콜(pyrocatechol), 제삼부틸카테콜(t-butyl catechol), 페노치아진(phenothiazine) 등의 열 중합억제제; 가소제; 실리콘계 접착 촉진제; 충전제; 계면활성제 등, 코팅제에 일반적으로 사용되는 첨가물을 사용할 수 있다.

- <64> 이하에서는, 본 발명의 알칼리 현상 가능한 네가형 감광성 투명 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 이용하여 패턴을 형성하고 내열성 투명 폴리이미드 피막을 형성하는 방법에 관하여 설명한다.

#### <65> <단계 1>

- <66> 감광성 수지 전구체 조성물을 기판상에 도포한다. 기판으로서의 액정표시장치의 특성상 유리 또는 투명 플라스틱 수지가 주로 사용되나 디스플레이의 목적을 만족하는 한 특별히 제한되지는 않는다. 기판 표면에 본 발명의 감방사선 수지 조성물을 도포하는 방법은 스프레이법, 롤 코팅법, 슬릿노즐을 이용한 도포법, 회전 도포법, 익스트루전 코팅법, 바코팅법 등이 있으며, 두가지 이상의 도포법을 조합해서 코팅할 수도 있다. 도포된 막 두께는 도포 방법, 조성물의

고형분 농도, 점도 등에 의해 달라지지만 통상, 건조후의 막두께가 0.5 내지 100 $\mu$ m가 되도록 도포한다.

<67> <단계 2>

<68> 도막을 형성한 후 유동성이 없는 도막을 형성하기 위해 진공, 적외선, 또는/및 열을 가하여 용매를 휘발 시키는 전열처리 공정(prebake)을 행하고 있다. 가열 조건은 각 성분의 종류나 배합 비율에 따라서 다르지만 열판 가열의 경우 60 내지 130℃로 5 내지 500초간 가열하고, 열오븐의 경우 60 내지 140℃로 20 내지 1000초간 가열한다.

<69> <단계 3>

<70> 이후 용제가 휘발 되어서 유동성을 줄인 도막에 소정의 패턴을 갖는 마스크를 이용하여 방사선을 조사한다. 방사선은 엑시머 레이저 등의 원자외선, 자외선, 가시광선, 전자선, X선 등이 있지만, 본 발명에서는 수은등의 g선(파장 436 nm), i선(파장 365 nm), h선(파장 405 nm)을 이용하는 것이 바람직하다. 노광은 접촉식(contact), 근접식(proximity), 투영식(projection) 노광법 등으로 시행 가능하다.

<71> <단계 4>

<72> 노광 후 알칼리 현상을 하기 전에 노광 후 가열(postexposure bake, PEB) 실시 여부를 선택할 수 있다. PEB 단계가 없어도 가능하고, 필요하다면 PEB를 도입할 수가 있다. PEB의 온도는 150℃ 이하이고 시간은 0.1 내지 10분 정도이다.

## &lt;73&gt; &lt;단계 5&gt;

- <74> 원하지 않는 부분을 알칼리 현상액에 의해서 제거하는 공정인 현상공정에서는 수용성 알칼리 현상액으로 비노광 부위를 제거한다. 현상액으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타 규산나트륨, 암모니아, 물 등의 무기물 알칼리 류; 에틸 아민, n-프로필 아민 등의 일차 아민류; 디에틸 아민, n-프로필 아민 등의 2차 아민류; 트리 에틸 아민, 메틸 디에틸 아민, n-메틸 피롤리돈 등의 3차 아민류; 디메틸 에틸알콜 아민, 티리 에틸알콜 아민 등의 알코올 아민류, 테트라 메틸 암모늄 수산화물, 테트라 에틸 암모늄 수산화물, 콜린 등의 4차 암모늄 염; 피롤, 피페리딘 등의 아민 류로 된 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.
- <75> 또 상기 알칼리 수용액에 메틸 알코올, 에틸 알코올 프로필 알코올, 이소프로필 알코올, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르 등의 수용성 유기 용매, 계면활성제 등을 적당량 첨가한 수용액을 현상액으로 사용한 것도 가능하다. 현상 시간은 통상 10 내지 200초 정도이고 현상 방법은 디핑법, 스프레이법, 퍼들법등 모두 가능하다. 현상 후 순수를 이용해 세척을 20 내지 200초간 행한 후 압축 공기나 질소를 이용하여 기판상의 수분을 제거한다. 이렇게 하면 기판상의 패턴이 형성된다.

## &lt;76&gt; &lt;단계 6&gt;

- <77> 현상 후 열판이나 오븐 등의 가열 장치를 이용해서 후열처리(postbake, or hardbake)를 하면 내열성 폴리이미드 피막으로 변환된다. 열판을 이용해서는 150℃ 내지 300℃로 1 내지 120분간

, 오븐을 이용해서는 10 내지 120분간 열처리를 한다. 최종적으로 열처리를 마친 후에는 완전히 가교 경화된 폴리이미드 패턴이 얻어진다.

<78> 제조된 폴리이미드 피막의 열분해 온도는 300 내지 500℃ 범위에 있고, 400 내지 700nm 사이의 광투과도를 측정하여 본 결과 90%이상으로 우수함을 알 수 있었다. 또한 1kHz에서 측정한 유전 상수는 2.5 내지 4.0의 범위에 있음을 알 수 있었다.

<79> 본 발명의 네가형 감광성 폴리이미드 수지 조성물로부터 형성된 내열성 폴리이미드 피막은 액정표시장치용 보호막, 절연막 등의 용도에 사용된다.

<80> 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<81> 먼저, 하기의 합성예에서 실시예 및 비교예에 사용되는 폴리이미드 전구체를 합성하였으며, 하기의 합성예에서 사용된 선형 폴리아믹산은 공지인 방법에 의하여 합성하였다. 이는 또한 본 발명자들의 발명에 의한 대한민국 특허 출원번호 10-2002-074070 에 자세히 기술되어 있다. 즉 교반기, 온도 조절 장치, 질소 주입 장치, 냉각기가 부착된 반응기에서 질소 가스를 통과시키면서 디아민을 용매에 용해시킨 이후, 테트라카르복실산 이무수물을 서서히 첨가하면서 교반하였다. 이때 반응 온도는 실온 이하로 유지하였으며, 12-24시간 반응시켰을 때 중합 반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었다.

<82> <합성예 1>

<83> 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물(CBDA) 및 2-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트(DA-HEMA)를 N-메틸-2-피롤리딘(NMP)/감마뷰티로락톤 ( $\gamma$ -Butyrolactone) (부피비=1/1) 공용매에서 반응시켜 합성한 선형 폴리아믹산(고형분 20%, 산가 220 mg KOH/g,  $M_w = 18,000$ )용액 100g을 250ml 둥근바닥 플라스크에 넣고 교반시키면서 질소 분위기 하에서 110℃로 승온하였다.

<84> 글리시딜 메타크릴레이트 20g을 1시간에 걸쳐 서서히 가해주고, 이후 2시간동안 반응시켜 반응성 폴리이미드 전구체 1을 합성하였다. 얻어진 폴리이미드 전구체의 산가는 120 mg KOH/g이었다.

<85> <합성예 2>

<86> 상기 합성예 1에서 2-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트 대신 3,5-디아미노페닐 신나메이트를 사용하여 선형 폴리아믹산 (고형분 20%, 산가 240mg/g,  $M_w=22,000$ )을 합성한 것 이외의 다른 과정은 합성예 1과 동일하게 수행하여 반응성 폴리이미드 전구체 2를 합성하였다. 얻어진 폴리이미드 전구체의 산가는 160mg KOH/g이었다.

<87> <합성예 3>

<88> 상기 합성예 1에서 2-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트 대신 쿠마로닐 3,5-디아미노벤조에이트를 사용하여 선형 폴리아믹산 (고형분 20%, 산가 240mg/g,  $M_w=22,000$ )을 합성한 것 이외의 다른 과정은 합성예 1과 동일하게 수행하여 반응성 폴리이미드 전구체 3을 합성하였다. 얻어진 폴리이미드 전구체의 산가는 130mg KOH/g이었다.



## &lt;89&gt; &lt;합성예 4&gt;

<90> 상기 합성예 1에서 2-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트 대신 4,4-옥시디아닐린 (ODA) 을 사용하여 선형 폴리아믹산 (고형분 20%, 산가 200mg/g, Mw=26,000)을 합성한 것 이외의 다른 과정은 합성예 1과 동일하게 수행하여 반응성 폴리이미드 전구체 4를 합성하였다. 얻어진 폴리이미드 전구체의 산가는 140mg KOH/g이었다.

## &lt;91&gt; &lt;합성예 5&gt;

<92> 상기 합성예 1에서 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 대신 피로멜리트산 이무수물을 사용하고, 2-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트 대신 4,4-옥시디아닐린(ODA) 을 사용하여 선형 폴리아믹산 (고형분 20%, 산가 230mg/g, Mw=28,000)을 합성한 것 이외의 다른 과정은 합성예 1과 동일하게 수행하여 반응성 폴리이미드 전구체 5를 합성하였다. 얻어진 폴리이미드 전구체의 산가는 140mg KOH/g이었다.

<93> 상기 합성예에서 제조된 폴리이미드 전구체들을 이용하여 하기의 비교예 및 실시예의 감광성 수지조성물을 제조하였다.

## &lt;94&gt; [실시예 1]

<95> 합성예 1에서 제조된 반응성 폴리이미드 전구체 1 용액 50g에 광중합 개시제로서 CGI124 0.5g, 계면활성제로서 BYK307 0.01g을 용해시키고 0.2 $\mu$ m 필터(filter)로 여과하여 감광성 폴리이미드

전구체 수지 조성물 1을 제조하였다. 상기 조성물1을 유리 기판에 스핀코팅 하여 도포한 후 100℃ 열판에 90초간 전열처리하여 도막을 형성하였다. 얻어진 도막위에 소정의 마스크를 올려 놓은 후, 수은 램프를 이용하여 365 nm에서 20 mW/cm<sup>2</sup>인 자외선을 10초간 조사하였다. 2.38 중량 %의 테트라메틸 암모늄 히드록사이드 수용액으로 상온에서 20초간 현상한 후, 증류수로 10초간 세척하여 패턴을 형성하였다. 이어서 250 ℃ 로 유지되는 열오븐 중에서 1시간 가열하여 경화시켰고, 얻어진 막의 최소 선폭은 25μm, 두께는 1.2μm이었다.

<96> [실시예 2]

<97> 합성예 2에서 제조된 반응성 폴리이미드 전구체 2 용액을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 과정을 수행하였으며, 얻어진 막의 최소 선폭은 25μm, 두께는 1.2μm이었다.

<98> [실시예 3]

<99> 합성예 3에서 제조된 반응성 폴리이미드 전구체 3 용액을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 과정을 수행하였으며, 얻어진 막의 최소 선폭은 30μm, 두께는 1.2μm이었다.

<100> [비교예 1]

<101> 합성예 4에서 제조된 반응성 폴리이미드 전구체 4 용액을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 과정을 수행하였으며, 얻어진 막의 최소 선폭은 50μm, 두께는 1.2μm이었다.

<102> [비교예 2]

<103> 합성예 5에서 제조된 반응성 폴리이미드 전구체 5 용액을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 과정을 수행하였으며, 얻어진 막의 최소 선폭은  $50\mu\text{m}$ , 두께는  $1.2\mu\text{m}$ 이었다.

<104> [시험예]

<105> 상기 실시예의 감광성 폴리이미드 조성물로부터 얻어진 폴리이미드 피막에 대하여 다음에 기술한 방법으로 물성들을 측정하여 폴리이미드 피막의 특성을 평가하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<106> <내열성의 평가>

<107> 최종적으로 폴리이미드 패턴을 형성한 후 열적인 충격에 의한 두께 변화를 확인 하였다. 고온의 열이 주어졌을 때 일정한 시간이 지난 후 두께의 변화가 적을수록 내열성이 양호하다고 할 수 있다. 열처리 전 막 두께 대비 열처리 후의 막 두께의 비율을 잔막율이라 정의하고,  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 열을 가했을 때 잔막율이 95% 이상이면 양호, 그 미만의 경우 불량이라고 하였다.

<108> <투과도의 평가>

<109> 최종적으로 폴리이미드 패턴을 형성한 후  $400\text{nm}$ 에서  $700\text{nm}$  파장 범위의 투과도를 측정하였으며, 투과도가 90% 이상인 경우를 양호, 그 미만인 경우를 불량이라고 정의하였다.

<110> <내화화성의 평가>

<111> 여러 화학 물질(10 % NaOH 수용액, 10 % HCl 수용액, NMP)에 담근 채로 방치해 두었을 때 두께 변화를 관찰함으로써 내화화성 검사를 실시하였다. (처리 전 막 두께 - 처리 후 막 두께) / (처리 전 막 두께) \* 100 (%) 를 두께 변화율이라고 정의하였다. 화학 물질에 노출이 되었을 때 두

게 변화율이 적을수록 내화학성이 우수하다고 할 수 있다. 상온에서 1시간 동안 담가 놓은 후의 두께변화율이  $\pm 3\%$  이내이면 양호, 이를 초과하면 불량이라고 판정하였다.

#### 112> <평탄도의 평가>

113> 액정표시장치용 투명 보호막으로 사용되기 위해서는 단차가 있는 패턴 상에 최종적으로 피막이 형성된 후의 평탄화 정도가 중요하다. 평탄도는 (1-도포 후 단차) / (도포 전 단차)\*100 (%)으로 정의하였다. 평탄도 평가용 패턴은 도포전 단차가  $1.0\mu\text{m}$ 인  $10\mu\text{m}$  Line /  $10\mu\text{m}$  Space (1:1) 반복 패턴을 사용하였다. 평탄도가 70% 이상인 경우를 양호, 그 미만인 경우를 불량이라고 판정하였다.

#### 114> 【표 1】

조성물	막두께( $\mu\text{m}$ )	내열성	투과도	내화학성	평탄도
실시예 1	1.2	양호	양호	양호	양호
실시예 2	1.2	양호	양호	양호	양호
실시예 3	1.2	양호	양호	양호	양호
비교예 1	1.2	양호	양호	불량	불량
비교예 2	1.2	양호	불량	불량	불량

115> 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이 본 발명에 의한 실시예 1 내지 3의 폴리이미드 피막의 경우에는 종래의 방법인 비교예 1 내지 2에 비하여 투과도, 내화학성, 평탄도가 우수한 것을 알 수 있었다.

#### 【발명의 효과】

116> 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명은, 내열성, 투과도, 내화학성 및 평탄도가 우수한 네가형 감광성 폴리이미드 전구체 조성물을 제공할 수 있으며, 이를 액정표시장치용 투명 보호막 또는 절연막의 용도로 적용할 수 있는 유용한 발명인 것이다.

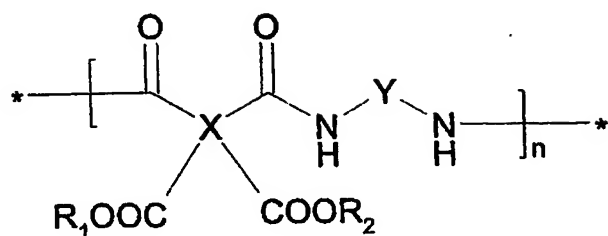
117>      상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

하기 화학식 1의 구조를 가지는 반응성 투명 폴리이미드 전구체.

<화학식 1>



상기 식에서,

X는 탄소수 3 내지 30의 지환식 테트라카르복실산 이무수물로부터 유도된 4가의 유기기이고;

Y는 탄소수 3 내지 30의 지방족, 지환식 또는 공액화되지 않은 방향족 고리계 디아민으로부터 유도된 2가의 유기기이고;

R1, R2는 수소 원자, 또는 에틸렌성 불포화결합을 하나 이상 포함한 탄소수 1 내지 20의 유기기이며; 그리고

R1, R2는 동시에 수소 원자가 되지 않는다.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 반응성 투명 폴리이미드 전구체의 산가가 30 내지 200 mg KOH/g 범위에 있는 것을

특징으로 하는 반응성 투명 폴리이미드 전구체.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서,

상기 반응성 투명 폴리이미드 전구체의 분자량이 2,000 내지 200,000의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 반응성 투명 폴리이미드 전구체.

**【청구항 4】**

(a-1) 탄소수 3 내지 30의 지환식 테트라카르복실산 이무수물 중에서 선택된 1종 이상의 테트라카르복실산 이무수물과, (a-2) 측쇄에 에틸렌성 불포화결합을 1개 이상 가지는 탄소수 3 내지 30의 지방족, 지환식 또는 공액화되지 않은 방향족 고리계 디아민 중에서 선택된 1종 이상의 디아민을 필수성분으로 하여 투명한 선형 폴리아미산(A)을 제조하는 단계; 및  
상기 제조된 투명한 선형 폴리아미산(A)을, 1분자 내에 에폭시기를 함유한 에틸렌성 불포화 화합물(B)과 에스테르화 반응시키는 단계; 를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 반응성 투명 폴리이미드 전구체의 제조방법.

**【청구항 5】**

제 4 항에 있어서,

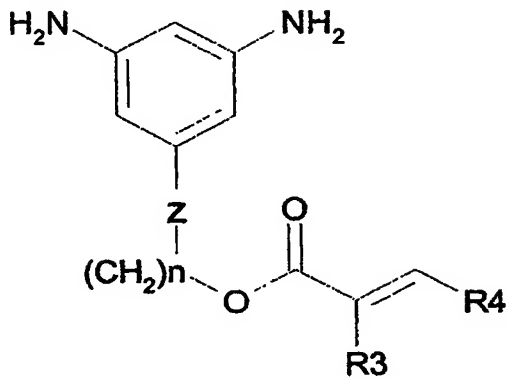
상기 테트라카르복실산 이무수물이 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산 이무수물 (CBDA), 1,2,3,4-시클로펜탄 테트라카르복실산 이무수물 (CPDA), 바이시클로옥텐-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물 (BODA), 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴)-3-메틸시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물 (DOCDA) 및 4-(2,5-디옥소테트라히드로푸란-3-일)-테트라린-1,2-디카르복실산 무수물 (DOTDA)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 반응성 투명 폴리이미드 전구체의 제조방법.

## 【청구항 6】

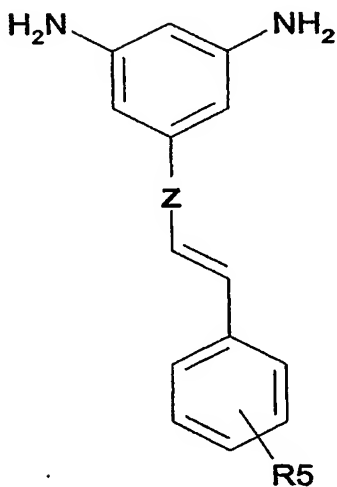
제 4 항에 있어서,

상기 디아민이 하기 화학식 7 내지 9의 일반식을 가지는 디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 반응성 투명 폴리이미드 전구체의 제조방법.

## &lt;화학식 7&gt;

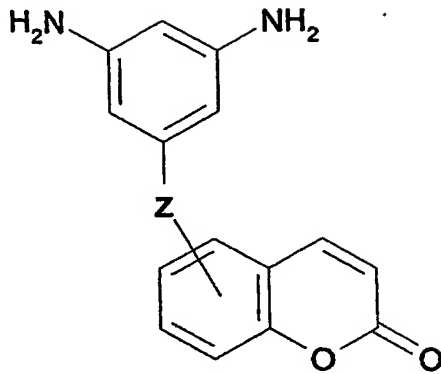


## &lt;화학식 8&gt;



## &lt;화학식 9&gt;





상기 식에서,

Z 는 에스테르, 아미드, 이미드, 에테르, 카르보닐 기 중 하나이고;

R3, R4, R5는 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬 혹은 아릴 기이며; 그리고

n은 1 내지 20의 정수이다.

#### 【청구항 7】

제 4 항에 있어서,

상기 디아민이 2-(메타크릴로일옥시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트, 3,5-디아미노페닐 신나메이트 및 쿠마로닐 3,5-디아미노벤조에이트 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 반응성 투명 폴리이미드 전구체의 제조방법.

#### 【청구항 8】

제 4 항에 있어서,

상기 1분자 내에 에폭시기를 함유한 에틸렌성 불포화 화합물(B)이 알릴 글리시딜 에테르, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 메타아크릴레이트, 글리시딜 5-노보넨-2-카복실레이트(엔도, 엑소

혼합물), 5-노보넨-2-메틸-2-카복실레이트(엔도, 엑소 혼합물), 1,2-에폭시-5-헥센 및 1,2-에폭시-9-데센 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 반응성 투명 폴리이미드 전구체의 제조방법.

#### 【청구항 9】

제 1 항에 의한 상기 반응성 투명 폴리이미드 전구체 및 1종 이상의 광개시제를 필수성분으로 하고, 광중감제, 다기능성 모노머 및 통상의 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 첨가되어 제조되는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드 전구체 수지 조성물.

#### 【청구항 10】

제 9 항에 있어서,

상기 반응성 투명 폴리이미드 전구체가 전체 고형분 대비 10 내지 99중량%, 광개시제가 전체 고형분 대비 0.1 내지 90중량% 인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드 전구체 수지 조성물.

#### 【청구항 11】

제 9 항에 있어서,

상기 감광성 폴리이미드 전구체 조성물을 도포 후 소성하여 얻어진 폴리이미드 피막의 두께가 0.5 내지 100 $\mu$ m 인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드 전구체 수지 조성물.

#### 【청구항 12】

제 9 항에 있어서,

상기 감광성 폴리이미드 전구체 조성물을 도포 후 소성하여 얻어진 폴리이미드 피막의 열분해 온도가 300 내지 500℃ 범위에 있는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드 전구체 수지 조성물.

**【청구항 13】**

제 9 항에 있어서,

상기 감광성 폴리이미드 전구체 조성물을 도포 후 소성하여 얻어진 폴리이미드 피막의 400 내지 700nm 사이에서의 광투과도가 90% 이상인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드 전구체 수지 조성물.

**【청구항 14】**

제 9 항에 있어서,

상기 감광성 폴리이미드 전구체 조성물을 도포 후 소성하여 얻어진 폴리이미드 피막의 1kHz에서 측정한 유전 상수가 2.5 내지 4.0의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리이미드 전구체 수지 조성물.

**【청구항 15】**

상기 제 9 항에서 얻어진 감광성 폴리이미드 전구체 조성물을 이용하여 제조되는 것을 특징으로 하는 감광성 투명 보호막 또는 절연막.

**【청구항 16】**

상기 제 9 항의 감광성 폴리이미드 전구체 조성물이 그의 투명 보호막 또는 절연막에 적용된 것을 특징으로 하는 액정표시장치.